



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10167701 A**(43) Date of publication of application: **23 . 06 . 98**

(51) Int. Cl. **C01B 3/38**  
**H01M 8/04**  
**H01M 8/06**  
**// H01M 8/10**

(21) Application number: **08334229**(22) Date of filing: **13 . 12 . 96**(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **YASUMOTO EIICHI**  
**HADO KAZUHITO**  
**GAMO KOJI**

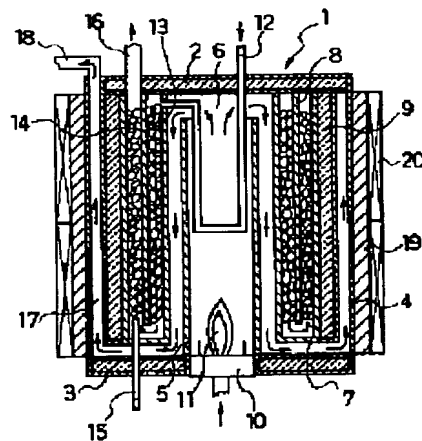
(54) **REFORMER**

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a reformer having increased reformer efficiency by effectively utilizing a waste heat and further having a generating function capable of providing an electric power during starting.

**SOLUTION:** This reformer has a vaporizing part connected to a supplying source of a raw material, a reforming part having a reforming catalyst 13 installed at the following step of the vaporizing part, a carbon monoxide-removing part having a catalyst for removing carbon monoxide and installed at the following step of the reforming part, a reformed gas taking out opening 16 connected to the carbon monoxide-removing part, a burner 10 for heating the vaporizing part and a thermoelectric converting part 19 arranged in a passage 17 of a burnt waste gas of the burner 10.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-167701

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 1 B 3/38

C 0 1 B 3/38

H 0 1 M 8/04

H 0 1 M 8/04

A

8/06

8/06

G

// H 0 1 M 8/10

8/10

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平8-334229

(22) 出願日

平成 8 年(1996) 12月13日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 安本 栄一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 羽藤 一仁

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 蒲生 孝治

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

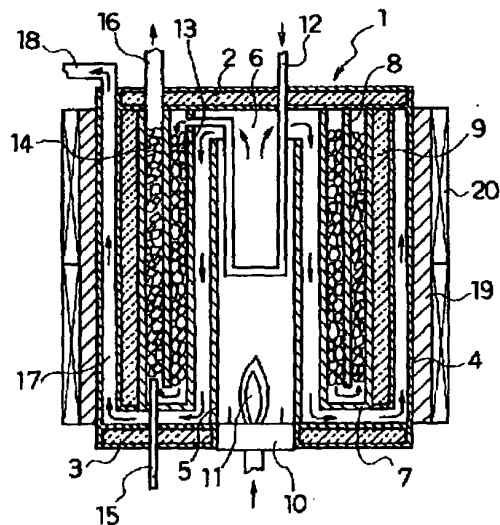
(74) 代理人 弁理士 東島 隆治 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 改質器

(57) 【要約】

【課題】 排熱を有効利用し、改質器効率を高めるとともに、起動時の電力を得られる発電機能付き改質器を提供することを目的とする。

【解決手段】 原料供給源に連結される気化部、前記気化部の後段に設けられた改質触媒を有する改質部、前記改質部の後段に設けられた一酸化炭素除去触媒を有する一酸化炭素除去部、前記一酸化炭素除去部に連なる改質ガス取出口、前記気化部を加熱する燃焼器、および前記燃焼器の燃焼排ガス流路に配置された熱電変換部を具備する発電機能付き改質器。



- |             |              |
|-------------|--------------|
| 1 改質器       | 15 空気導入管     |
| 10 燃焼器      | 16 改質ガス取出パイプ |
| 13 改質触媒     | 17 燃焼排ガス通路   |
| 14 CO選択酸化触媒 | 19 熱電変換素子    |

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料供給源に連結される気化部、前記気化部の後段に設けられた改質触媒を有する改質部、前記改質部の後段に設けられた一酸化炭素除去触媒を有する一酸化炭素除去部、前記一酸化炭素除去部に連なる改質ガス取出口、前記気化部を加熱する燃焼器、および前記燃焼器の燃焼排ガス流路に配置された熱電変換部を具備することを特徴とする発電機能付き改質器。

【請求項2】 原料供給源に連結される気化部、前記気化部の後段に設けられた改質触媒を有する改質部、前記改質部の後段に設けられた一酸化炭素除去触媒を有する一酸化炭素除去部、前記一酸化炭素除去部に連なる改質ガス取出口、前記気化部を加熱する燃焼器、および前記改質部に接して配置された熱電変換部を具備することを特徴とする発電機能付き改質器。

【請求項3】 前記燃焼器がメタノールを燃料とする触媒燃焼器である請求項1または2に記載の発電機能付き改質器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

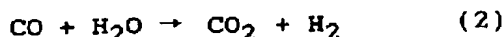
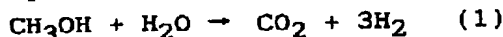
【発明の属する技術分野】本発明は、炭化水素系の燃料を原料として、水素に富むガスを供給するための改質器に関する。この改質器は、定置用、移動用途全般、特に高分子電解質型燃料電池の燃料供給に用いられる。

## 【0002】

【従来の技術】炭化水素系の原料を改質する技術は、広く実用化されている。中でもメタノール改質技術は、化学プラント等ですでに幅広く実用化されている。メタノール改質の方法は、まず式(1)で表される水蒸気改質反応によって、水素主成分の改質ガスを発生させる方法である。触媒によっては、この改質ガス中に含まれる相当量の一酸化炭素を水蒸気と反応させる式(2)の一酸化炭素変成反応によって、二酸化炭素と水素に変換するのが一般的である。

## 【0003】

## 【化1】



【0004】この結果得られる水素リッチなガスには、二酸化炭素、一酸化炭素および水蒸気が含まれるから、高純度の水素ガスを得るためにプラント等ではPSA法等の分離技術が用いられている。一般的に行われるメタノール改質は、これら大型装置でのメタノール改質であるが、近年、高分子電解質型燃料電池(以後PEFCと略す)用の燃料供給源として、小型の改質器の開発が進んでいる。PEFCは、常温付近で発電でき、出力密度が高い等の特徴を有しており、携帯用電源、移動用電源、小型定置用発電機等への適用が期待されている。

【0005】このPEFC用燃料供給のためのメタノール

ル改質器は、電極白金触媒を被毒する一酸化炭素濃度を数ppmレベルにまで低減すること、および小型コンパクトで改質器効率が高いことが必要とされる。前者に関しては、一酸化炭素を選択酸化させる方法、耐一酸化炭素被毒電極等が開発されてきている。後者に関して、改質に必要な熱量はメタノール燃焼により供給するが、どうしても燃焼排熱が生じる。この排熱は、改質器が小型になればなるほど、回収は難しくなる。現在のところ、改質器の小型化の開発は進んでいるものの、この排熱を有効に利用する高効率な改質器は開発されていない。また、PEFC用の燃料供給は、起動時間が問題となる。メタノール改質器を使用する場合、起動時の触媒が所定温度に達するまでの時間の電力を、別の手段で予備的に補う必要がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】改質器の小型コンパクト化に対しては次のような課題がある。まず、熱の有効利用と効率的な改質を行わせる上で重要となる熱源(燃焼器)と改質部の配置、および構成要素の構造である。この配置と構造の最適化がコンパクト性には大きく影響する。また、改質器効率を高めるために、これら以外に何らかの手法で燃焼排熱の回収を行う必要がある。さらに、この排熱回収は、コンパクト性を考えると機器構成が複雑になるものでは意味がない。廃熱回収を行う部分は、コンパクトで、構成が簡単なものが望まれる。また、起動時の電力をどのようにして補うかも問題である。2次電池などのバックアップ電源等を備えることも必要であるが、極端に大きなものを取り付けることはコンパクト性、経済性の観点から問題が多い。起動時に、これ以外の方法で電力を得る必要がある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の発電機能付き改質器は、原料供給源に連結される気化部、前記気化部の後段に設けられた改質触媒を有する改質部、前記改質部の後段に設けられた一酸化炭素除去触媒を有する一酸化炭素除去部、前記一酸化炭素除去部に連なる改質ガス取出口、前記気化部を加熱する燃焼器、および前記燃焼器の燃焼排ガス流路に配置された熱電変換部を具備する。また、本発明の発電機能付き改質器は、原料供給源に連結される気化部、前記気化部の後段に設けられた改質触媒を有する改質部、前記改質部の後段に設けられた一酸化炭素除去触媒を有する一酸化炭素除去部、前記一酸化炭素除去部に連なる改質ガス取出口、前記気化部を加熱する燃焼器、および前記改質部に接して配置された熱電変換部を具備する。ここで、前記燃焼器には、メタノールを燃料とする触媒燃焼器を用いることもできる。また、前記改質器内の一酸化炭素除去部は、COを選択的に酸化する触媒を有するものが望ましい。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明による発電機能付き改質器

は、燃焼器の燃焼排ガス流路または改質部の周りに熱電変換素子を配置しているため、燃焼排ガスの排熱を用いて熱電発電を行うことができる。また、起動時に熱電発電をすることにより、起動時に必要な電力を補うことができる。燃焼器には触媒燃焼器を用いることもでき、立ち消え等の危険性を回避できる。CO選択酸化部を有しているため、PEFCで利用可能な燃料ガス中のCO濃度を数ppmレベルにまで低減できる。改質器全体としてコンパクトな構造にできる。

#### 【0009】

【実施例】以下に、本発明による発電機能つき改質器の実施例を述べる。燃料としてメタノールを原料とした発電機能つき改質器について述べる。

《実施例1》本実施例の発電機能つき改質器の外観図を図1に、また断面図を図2に示す。この発電機能つき改質器1は、1kW級のPEFCの燃料供給を想定している。外観の大きさは20cm角、高さ40cmである。改質器1の本体は、断熱材を内装した天板2、同じく断熱材を内装した下板3、および両者間を連結する角形の外筒4からなり、内部には中央に燃焼室6を形成する円筒5、円筒5の外側を囲む断面U字型の中空円筒7、および円筒7内を2室に区画する仕切壁8を有する多重管構造をとっている。燃焼室6下端には燃焼器10が設置されている。筒7の仕切壁8の内側に形成される室には改質触媒13が収容されて改質部を構成し、また仕切壁8の外側に形成される室には一酸化炭素を選択的に酸化する触媒14が収容されてCO選択酸化部を構成している。

【0010】燃焼室6の上方に設置されたパイプ12は、一端がメタノール供給源に接続され、他端は改質触媒を収容した改質部に連結されている。また、触媒14が収容されたCO選択酸化部は、改質部側に空気導入パイプ15が接続され、出口側には燃料電池へ改質ガスを供給するパイプ16が接続されている。外筒4の外面には熱電変換素子19およびファン20が設けられている。円筒7の外面には断熱層9が設けられている。次に、この改質器の動作を説明する。まず、燃焼器10でメタノールを燃焼させる。11はその火炎を示す。生成した燃焼排ガスは、天板3でUターンする。このとき、パイプ12を流れるメタノールが気化される。気化されたガスは、ペレット状の改質触媒13の充填された改質部に導入され、燃焼排ガスとの熱交換によって改質される。改質触媒には、Cu/Zn系の触媒を用いる。この時の改質温度は250℃前後となっている。改質後のガス中には一酸化炭素が約1%含まれる。改質部を出た改質ガスは、空気導入管14によって混入される微量の空気とともに、ペレット状のCO選択酸化触媒14が充填されたCO選択酸化部に導入される。CO選択酸化触媒には、Ptを担持したA型ゼオライトを用いる。ここでCOのみが選択酸化され、COは数ppmレベルに低減

されて、パイプ16を通じてPEFC用の燃料極に導入される。

【0011】また、天板2でUターンして筒5の外側に流れる燃焼排ガスは、下板3でまたUターンして熱電変換素子19が配置された一番外側の流路17を経てパイプ18より外に排出される。熱電変換素子19のもう一方の側には、薄型のファン20が装着されており、熱電変換素子19の効率を高めるようにしている。熱電変換素子19にはBi-Te系の材料を用いている。ΔTは約100～150℃程度となり、熱電変換素子単位面積あたり0.2W程度の電力が得られ、トータルとして300～400W程度の電力が得られる。断熱材は、改質器の上下、およびCO選択酸化部の外側に配置されており、熱の散逸を防いでいる。このような構造をとることで、改質器からの排熱を有効に利用することができる。また、PEFC用の燃料供給源として用いた場合、起動時の触媒が所定の温度に達するまでの時間の発電に熱電発電した電力を用いることができる。また、それだけで十分に補えない場合でも、小型の二次電池を設置することにより使用できる。

【0012】以上述べた実施例では、改質器の材質には銅を用いたが、これに限定されるものではない。原料としてはメタノールを用いたが、これ以外の炭化水素系の原料でもよい。使用する改質触媒、およびCO選択酸化触媒に関しても、この実施例に限定されるものではなく、形状もペレット等でなくてもよい。熱電変換素子の材料に関しても、本実施例で使用した以外のものを用いてもよい。熱電変換素子の配置も、燃焼排ガス流路に設置されていれば、本実施例の設置場所に限定されるものではない。

【0013】《実施例2》本実施例の改質器を図3に示す。この改質器21の本体は、断熱材を内装した天板22、断熱材を内装した下板23、および四角筒24からなり、内部には円筒25と断熱材27を入れた筒26が設けられている。円筒25の内部に形成される燃焼器28には、ペレット状の燃焼触媒が配置されている。この燃焼触媒はPt担持のアルミナ触媒である。燃料供給パイプ29から供給されるメタノール燃料は、触媒燃焼してパイプ30を加熱する。燃焼排ガスはパイプ37により外部へ排出される。パイプ30内に送られるメタノールは、この燃焼器の部分、気化部で気化される。気化されたガスは、パイプ30によりペレット状の改質触媒33が充填された改質部に導入され、触媒燃焼との熱交換によって改質される。改質触媒には、Cu/Zn系の触媒を用いる。この時の改質温度は250℃前後となっている。

【0014】改質後のガス中には一酸化炭素が約1%含まれる。改質部を出た改質ガスは、空気導入管31によって混入される微量の空気とともに、ペレット状のCO選択酸化触媒34が充填されたCO選択酸化部に導入さ

れる。CO選択酸化触媒34には、Ptを担持したA型ゼオライトを用いる。CO選択酸化部の温度は150℃前後であり、ここでCOのみが選択酸化され、COは数ppmレベルに低減されて、パイプ32によりPEFC用の燃料極に導入される。熱電変換素子35は、改質器後段のCO選択酸化部の外側に設置されている。熱電変換素子35のもう一方の側には、薄型のファン36が装着されており、熱電変換素子の効率を高めるようにしている。熱電変換素子35は、Bi-Te系の材料を用いている。ΔTは約100～150℃程度となり、熱電変換素子単位面積あたり0.2W程度の電力が得られ、トータルとして300～400W程度の電力が得られる。

【0015】以上述べた実施例では、改質器の材質に銅を用いたが、これに限定されるものではない。原料としてはメタノールを用いたが、これ以外の炭化水素系の原料でもよい。使用する燃焼触媒、改質触媒、およびCO選択酸化触媒に関しても、この実施例に限定されるものではなく、形状もペレット等でなくてもよい。熱電変換素子の材料に関しても、本実施例で使用した以外のものを用いてもよい。熱電変換素子の配置も、改質器後段のCO選択酸化部ないし改質部に設置されていれば、本実施例の設置場所に限定されるものではない。

#### 【0016】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の発電機付き改質器は、燃焼器の燃焼排ガス流路または改質部の周りに熱電変換素子を配置しているため、燃焼排ガスの排熱を用いて熱電発電を行うことができる。また、起動時に熱電発電をすることで、起動時に必要な電力を補うことができる。燃焼器には触媒燃焼器を用いることもでき、立ち消え等の危険性を回避できる。CO選択酸化部

\*を有しているため、PEFCで利用可能な燃料ガス中のCO濃度を数ppmレベルにまで低減できる。また、改質器全体としてコンパクトな構造にできる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の発電機付き改質器の外観図である。

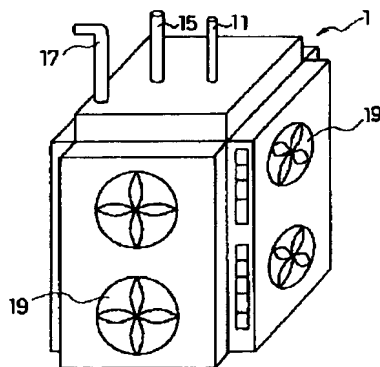
【図2】同改質器の縦断面図である。

【図3】本発明の他の実施例の発電機付き改質器の縦断面図である。

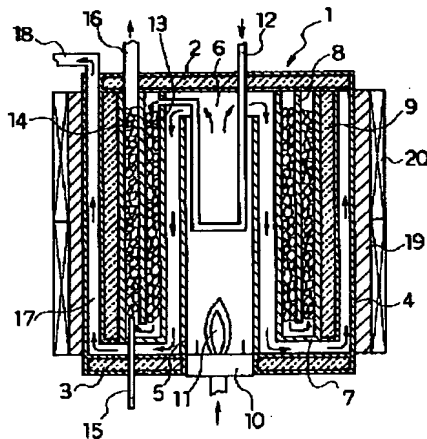
#### 【符号の説明】

- 1、21 改質器
- 2、22 天板
- 3、23 下板
- 4、24 角筒
- 5、7、25、26 円筒
- 6 燃焼室
- 8 仕切壁
- 9、27 断熱材
- 10、28 燃焼器
- 11 火炎
- 12、30 パイプ
- 13、33 改質触媒
- 14、34 CO選択酸化触媒
- 15、31 空気導入管
- 16、32 改質ガス取出パイプ
- 17 燃焼排ガス通路
- 18、37 排出パイプ
- 19、35 熱電変換素子
- 20、36 ファン

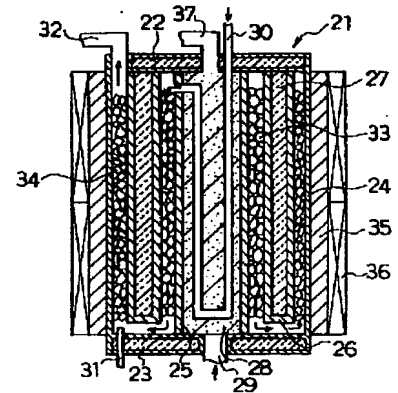
【図1】



【図2】



【図3】



- 1 改質器
- 10 燃焼器
- 13 改質触媒
- 14 CO選択酸化触媒
- 15 空気導入管
- 16 改質ガス取出パイプ
- 17 燃焼排ガス通路
- 19 熱電変換素子

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

10-167701

(11)Publication number :

(43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.Cl.

C01B 3/38  
H01M 8/04  
H01M 8/06  
// H01M 8/10

(21)Application number : 08-334229

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 13.12.1996

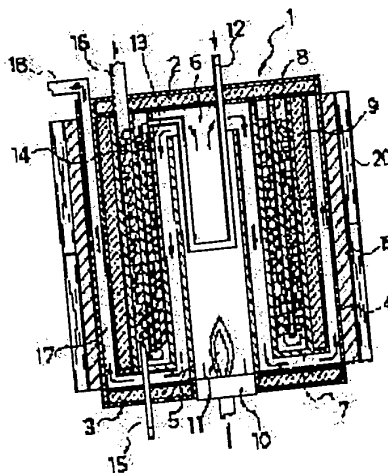
(72)Inventor : YASUMOTO EIICHI  
HADO KAZUHITO  
GAMO KOJI

## (54) REFORMER

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a reformer having increased reformer efficiency by effectively utilizing a waste heat and further having a generating function capable of providing an electric power during starting.

**SOLUTION:** This reformer has a vaporizing part connected to a supplying source of a raw material, a reforming part having a reforming catalyst 13 installed at the following step of the vaporizing part, a carbon monoxide-removing part having a catalyst for removing carbon monoxide and installed at the following step of the reforming part, a reformed gas taking out opening 16 connected to the carbon monoxide-removing part, a burner 10 for heating the vaporizing part and a thermoelectric converting part 19 arranged in a passage 17 of a burnt waste gas of the burner 10.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-167701

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 1 B 3/38

C 0 1 B 3/38

H 0 1 M 8/04

H 0 1 M 8/04

A

8/06

8/06

G

// H 0 1 M 8/10

8/10

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平8-334229

(22) 出願日

平成 8 年(1996) 12月13日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 安本 栄一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72) 発明者 羽藤 一仁

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72) 発明者 蒲生 孝治

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

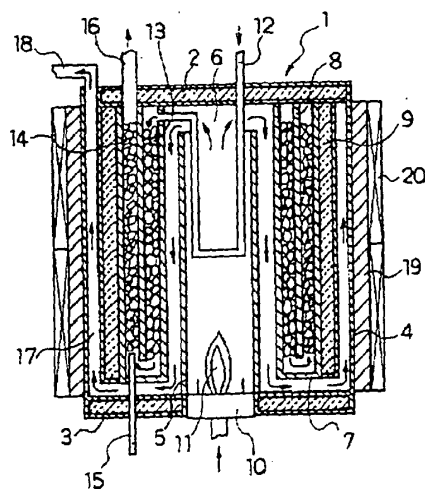
(74) 代理人 弁理士 東島 隆治 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 改質器

(57) 【要約】

【課題】 排熱を有効利用し、改質器効率を高めるとともに、起動時の電力を得られる発電機能付き改質器を提供することを目的とする。

【解決手段】 原料供給源に連結される気化部、前記気化部の後段に設けられた改質触媒を有する改質部、前記改質部の後段に設けられた一酸化炭素除去触媒を有する一酸化炭素除去部、前記一酸化炭素除去部に連なる改質ガス取出口、前記気化部を加熱する燃焼器、および前記燃焼器の燃焼排ガス流路に配置された熱電変換部を具備する発電機能付き改質器。



- |             |              |
|-------------|--------------|
| 1 改質器       | 15 空気導入管     |
| 10 燃焼器      | 16 改質ガス取出パイプ |
| 13 改質触媒     | 17 燃焼排ガス通路   |
| 14 CO選択酸化触媒 | 19 熱電変換素子    |



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料供給源に連結される気化部、前記気化部の後段に設けられた改質触媒を有する改質部、前記改質部の後段に設けられた一酸化炭素除去触媒を有する一酸化炭素除去部、前記一酸化炭素除去部に連なる改質ガス取出口、前記気化部を加熱する燃焼器、および前記燃焼器の燃焼排ガス流路に配置された熱電変換部を具備することを特徴とする発電機能付き改質器。

【請求項2】 原料供給源に連結される気化部、前記気化部の後段に設けられた改質触媒を有する改質部、前記改質部の後段に設けられた一酸化炭素除去触媒を有する一酸化炭素除去部、前記一酸化炭素除去部に連なる改質ガス取出口、前記気化部を加熱する燃焼器、および前記改質部に接して配置された熱電変換部を具備することを特徴とする発電機能付き改質器。

【請求項3】 前記燃焼器がメタノールを燃料とする触媒燃焼器である請求項1または2に記載の発電機能付き改質器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

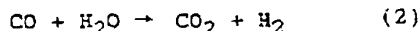
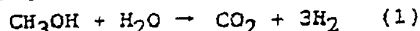
【発明の属する技術分野】本発明は、炭化水素系の燃料を原料として、水素に富むガスを供給するための改質器に関する。この改質器は、定置用、移動用途全般、特に高分子電解質型燃料電池の燃料供給に用いられる。

## 【0002】

【従来の技術】炭化水素系の原料を改質する技術は、広く実用化されている。中でもメタノール改質技術は、化学プラント等ですでに幅広く実用化されている。メタノール改質の方法は、まず式(1)で表される水蒸気改質反応によって、水素主成分の改質ガスを発生させる方法である。触媒によっては、この改質ガス中に含まれる相当量の一酸化炭素を水蒸気と反応させる式(2)の一酸化炭素変成反応によって、二酸化炭素と水素に変換するのが一般的である。

## 【0003】

## 【化1】



【0004】この結果得られる水素リッチなガスには、二酸化炭素、一酸化炭素および水蒸気が含まれるから、高純度の水素ガスを得るためにプラント等ではPSA法等の分離技術が用いられている。一般的に行われるメタノール改質は、これら大型装置でのメタノール改質であるが、近年、高分子電解質型燃料電池（以後PEFCと略す）用の燃料供給源として、小型の改質器の開発が進んでいる。PEFCは、常温付近で発電でき、出力密度が高い等の特徴を有しており、携帯用電源、移動用電源、小型定置用発電機等への適用が期待されている。

【0005】このPEFC用燃料供給のためのメタノール

改質器は、電極白金触媒を被毒する一酸化炭素濃度を数ppmレベルにまで低減すること、および小型コンパクトで改質器効率が高いことが必要とされる。前者に関しては、一酸化炭素を選択酸化させる方法、耐一酸化炭素被毒電極等が開発されてきている。後者に関して、改質に必要な熱量はメタノール燃焼により供給するが、どうしても燃焼排熱が生じる。この排熱は、改質器が小型になればなるほど、回収は難しくなる。現在のところ、改質器の小型化の開発は進んでいるものの、この排熱を有効に利用する高効率な改質器は開発されていない。また、PEFC用の燃料供給は、起動時間が問題となる。メタノール改質器を使用する場合、起動時の触媒が所定温度に達するまでの時間の電力を、別の手段で予備的に補う必要がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】改質器の小型コンパクト化に対しては次のような課題がある。まず、熱の有効利用と効率的な改質を行わせる上で重要となる熱源（燃焼器）と改質部の配置、および構成要素の構造である。この配置と構造の最適化がコンパクト性には大きく影響する。また、改質器効率を高めるために、これら以外に何らかの手法で燃焼排熱の回収を行う必要がある。さらに、この排熱回収は、コンパクト性を考えると機器構成が複雑になるものでは意味がない。廃熱回収を行う部分は、コンパクトで、構成が簡単なものが望まれる。また、起動時の電力をどのようにして捕うかも問題である。2次電池などのバックアップ電源等を備えることも必要であるが、極端に大きなものを取り付けることはコンパクト性、経済性の観点から問題が多い。起動時に、これ以外の方法で電力を得る必要がある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の発電機能付き改質器は、原料供給源に連結される気化部、前記気化部の後段に設けられた改質触媒を有する改質部、前記改質部の後段に設けられた一酸化炭素除去触媒を有する一酸化炭素除去部、前記一酸化炭素除去部に連なる改質ガス取出口、前記気化部を加熱する燃焼器、および前記燃焼器の燃焼排ガス流路に配置された熱電変換部を具備する。また、本発明の発電機能付き改質器は、原料供給源に連結される気化部、前記気化部の後段に設けられた改質触媒を有する改質部、前記改質部の後段に設けられた一酸化炭素除去触媒を有する一酸化炭素除去部、前記一酸化炭素除去部に連なる改質ガス取出口、前記気化部を加熱する燃焼器、および前記改質部に接して配置された熱電変換部を具備する。ここで、前記燃焼器には、メタノールを燃料とする触媒燃焼器を用いることもできる。また、前記改質器内の一酸化炭素除去部は、COを選択的に酸化する触媒を有するものが望ましい。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明による発電機能付き改質器

は、燃焼器の燃焼排ガス流路または改質部の周りに熱電変換素子を配置しているため、燃焼排ガスの排熱を用いて熱電発電を行うことができる。また、起動時に熱電発電をすることにより、起動時に必要な電力を補うことができる。燃焼器には触媒燃焼器を用いることもでき、立ち消え等の危険性を回避できる。CO選択酸化部を有しているため、PEFCで利用可能な燃料ガス中のCO濃度を数ppmレベルにまで低減できる。改質器全体としてコンパクトな構造にできる。

【0009】

【実施例】以下に、本発明による発電機能つき改質器の実施例を述べる。燃料としてメタノールを原料とした発電機能つき改質器について述べる。

《実施例1》本実施例の発電機能つき改質器の外観図を図1に、また断面図を図2に示す。この発電機能つき改質器1は、1kW級のPEFCの燃料供給を想定している。外観の大きさは20cm角、高さ40cmである。改質器1の本体は、断熱材を内装した天板2、同じく断熱材を内装した下板3、および両者間を連結する角形の外筒4からなり、内部には中央に燃焼室6を形成する円筒5、円筒5の外側を囲む断面U字型の中空円筒7、および円筒7内を2室に区画する仕切壁8を有する多重管構造をとっている。燃焼室6下端には燃焼器10が設置されている。筒7の仕切壁8の内側に形成される室には改質触媒13が収容されて改質部を構成し、また仕切壁8の外側に形成される室には一酸化炭素を選択的に酸化する触媒14が収容されてCO選択酸化部を構成している。

【0010】燃焼室6の上方に設置されたパイプ12は、一端がメタノール供給源に接続され、他端は改質触媒を収容した改質部に連結されている。また、触媒14が収容されたCO選択酸化部は、改質部側に空気導入パイプ15が接続され、出口側には燃料電池へ改質ガスを供給するパイプ16が接続されている。外筒4の外面には熱電変換素子19およびファン20が設けられている。円筒7の外面には断熱層9が設けられている。次に、この改質器の動作を説明する。まず、燃焼器10でメタノールを燃焼させる。11はその火炎を示す。生成した燃焼排ガスは、天板3でUターンする。このとき、パイプ12を流れるメタノールが気化される。気化されたガスは、ベレット状の改質触媒13の充填された改質部に導入され、燃焼排ガスとの熱交換によって改質される。改質触媒には、Cu/Zn系の触媒を用いる。この時の改質温度は250℃前後となっている。改質後のガス中には一酸化炭素が約1%含まれる。改質部を出た改質ガスは、空気導入管14によって混入される微量の空気とともに、ベレット状のCO選択酸化触媒14が充填されたCO選択酸化部に導入される。CO選択酸化触媒には、Ptを担持したA型ゼオライトを用いる。ここでCOのみが選択酸化され、COは数ppmレベルに低減

されて、パイプ16を通じてPEFC用の燃料極に導入される。

【0011】また、天板2でUターンして筒5の外側に流れる燃焼排ガスは、下板3でまたUターンして熱電変換素子19が配置された一番外側の流路17を経てパイプ18より外に排出される。熱電変換素子19のもう一方の側には、薄型のファン20が装着されており、熱電変換素子19の効率を高めるようにしている。熱電変換素子19にはBi-Te系の材料を用いている。ΔTは約100～150℃程度となり、熱電変換素子単位面積あたり0.2W程度の電力が得られ、トータルとして300～400W程度の電力が得られる。断熱材は、改質器の上下、およびCO選択酸化部の外側に配置されており、熱の散逸を防いでいる。このような構造をとることによって、改質器からの排熱を有効に利用することができる。また、PEFC用の燃料供給源として用いた場合、起動時の触媒が所定の温度に達するまでの時間の発電に熱電発電した電力を用いることができる。また、それだけで十分に補えない場合でも、小型の二次電池を設置することにより使用できる。

【0012】以上述べた実施例では、改質器の材質には銅を用いたが、これに限定されるものではない。原料としてはメタノールを用いたが、これ以外の炭化水素系の原料でもよい。使用する改質触媒、およびCO選択酸化触媒に関しても、この実施例に限定されるものではなく、形状もベレット等でなくてもよい。熱電変換素子の材料に関しても、本実施例で使用した以外のものを用いてもよい。熱電変換素子の配置も、燃焼排ガス流路に設置されていれば、本実施例の設置場所に限定されるものではない。

【0013】《実施例2》本実施例の改質器を図3に示す。この改質器21の本体は、断熱材を内装した天板22、断熱材を内装した下板23、および四角筒24からなり、内部には円筒25と断熱材27を入れた筒26が設けられている。円筒25の内部に形成される燃焼器28には、ベレット状の燃焼触媒が配置されている。この燃焼触媒はPt担持のアルミナ触媒である。燃料供給パイプ29から供給されるメタノール燃料は、触媒燃焼してパイプ30を加熱する。燃焼排ガスはパイプ37により外部へ排出される。パイプ30内に送られるメタノールは、この燃焼器の部分、気化部で気化される。気化されたガスは、パイプ30によりベレット状の改質触媒33が充填された改質部に導入され、触媒燃焼との熱交換によって改質される。改質触媒には、Cu/Zn系の触媒を用いる。この時の改質温度は250℃前後となっている。

【0014】改質後のガス中には一酸化炭素が約1%含まれる。改質部を出た改質ガスは、空気導入管31によって混入される微量の空気とともに、ベレット状のCO選択酸化触媒34が充填されたCO選択酸化部に導入さ

れる。CO選択酸化触媒34には、Ptを担持したA型ゼオライトを用いる。CO選択酸化部の温度は150℃前後であり、ここでCOのみが選択酸化され、COは数ppmレベルに低減されて、パイプ32によりPEFC用の燃料極に導入される。熱電変換素子35は、改質器後段のCO選択酸化部の外側に設置されている。熱電変換素子35のもう一方の側には、薄型のファン36が装着されており、熱電変換素子の効率を高めるようにしている。熱電変換素子35は、Bi-Te系の材料を用いている。ΔTは約100～150℃程度となり、熱電変換素子単位面積あたり0.2W程度の電力が得られ、トータルとして300～400W程度の電力が得られる。

【0015】以上述べた実施例では、改質器の材質に銅を用いたが、これに限定されるものではない。原料としてはメタノールを用いたが、これ以外の炭化水素系の原料でもよい。使用する燃焼触媒、改質触媒、およびCO選択酸化触媒に関しても、この実施例に限定されるものではなく、形状もペレット等でなくてもよい。熱電変換素子の材料に関しても、本実施例で使用した以外のものを用いてもよい。熱電変換素子の配置も、改質器後段のCO選択酸化部ないし改質部に設置されていれば、本実施例の設置場所に限定されるものではない。

【0016】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の発電機付き改質器は、燃焼器の燃焼排ガス流路または改質部の周りに熱電変換素子を配置しているため、燃焼排ガスの排熱を用いて熱電発電を行うことができる。また、起動時に熱電発電をすることで、起動時に必要な電力を捕うことができる。燃焼器には触媒燃焼器を用いることもでき、立ち消え等の危険性を回避できる。CO選択酸化部\*

\*を有しているため、PEFCで利用可能な燃料ガス中のCO濃度を数ppmレベルにまで低減できる。また、改質器全体としてコンパクトな構造にできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の発電機付き改質器の外観図である。

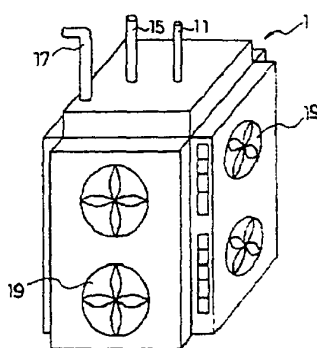
【図2】同改質器の縦断面図である。

【図3】本発明の他の実施例の発電機付き改質器の縦断面図である。

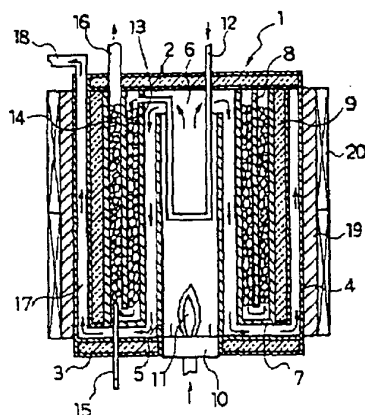
【符号の説明】

- 1、21 改質器
- 2、22 天板
- 3、23 下板
- 4、24 角筒
- 5、7、25、26 円筒
- 6 燃焼室
- 8 仕切壁
- 9、27 断熱材
- 10、28 燃焼器
- 11 火炎
- 12、30 パイプ
- 13、33 改質触媒
- 14、34 CO選択酸化触媒
- 15、31 空気導入管
- 16、32 改質ガス取出パイプ
- 17 燃焼排ガス通路
- 18、37 排出パイプ
- 19、35 熱電変換素子
- 20、36 ファン

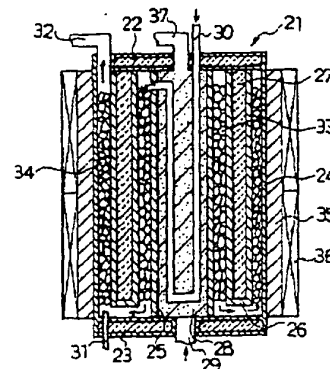
【図1】



【図2】



【図3】



- 1 改質器
- 10 燃焼器
- 13 改質触媒
- 14 CO選択酸化触媒
- 15 空気導入管
- 16 改質ガス取出パイプ
- 17 燃焼排ガス通路
- 19 熱電変換素子